

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060019

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.CI. C09B 67/08
A61K 7/02
C01B 13/14

(21)Application number : 06-198113

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1994

(72)Inventor : DOSHITA KAZUHIRO

YOKOI KOJI

TAKEMURA KAZUO

(54) FLAKY POWDER, PRODUCTION THEREOF AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colored flaky powder which is harmless to a human body, not irritating to the skin, excellent in light resistance, bleeding resistance, heat resistance, water resistance, sweat resistance, adhesion, spreadability, dispersibility and hue and particularly excellent in skin touch by adding an acid dye and water to a solution containing a hydrolyzable and polycondensable organometallic compound, applying the solution to a smooth-surfaced substrate, drying the wet film, peeling the dry film from the substrate and heat-treating the film.

CONSTITUTION: It is desirable that an organometallic compound is a metal alkoxide. It is desirable that an acid dye is a tar-derived synthetic colorant or a natural pigment. The acid dye is added to the solution in such an amount that the colorant or pigment content of the flaky powder is 0.5-30 wt. %. It is desirable that the solvent used to prepare the solution containing the organometallic compound is an alcohol such as methanol or ethanol. As the substrate, a metal, glass or the like is used, and the film thickness should be 0.2-50 μ m. The thickness of the flaky powder is desirably 0.1-5 μ m. The amount of the powder added to a cosmetic is 1-80wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-60019

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C09B 67/08

Z

A61K 7/02

K

C01B 13/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 ○L (全13頁)

(21)出願番号

特願平6-198113

(22)出願日

平成6年(1994)8月23日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 堂下 和宏

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

(72)発明者 横井 浩司

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

(72)発明者 竹村 和夫

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】フレーク状粉体、その製造方法、およびそれを配合した化粧料

(57)【要約】

【目的】 人体に安全で皮膚刺激がなく、耐光性、耐ブリード性、耐熱性、耐水性、耐汗性、付着性、伸展性、分散性、色調に優れ、肌に対する感触が特に優れた化粧料に配合するに適した着色フレーク状粉体を提供する。

【構成】 酸性染料を0.5~30重量%含有する金属酸化物フレーク状粉体およびそれを配合した化粧料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性染料を0.5~30重量%含有する金属酸化物フレーク状粉体。

【請求項2】 前記金属酸化物が、シリカ、チタニア、アルミナ、およびジルコニアからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のフレーク状粉体。

【請求項3】 前記酸性染料が、タール系合成色素または天然色素またはそれらの混合物である請求項1または2記載のフレーク状粉体。

【請求項4】 加水分解および縮重合可能な有機金属化合物、酸性染料、および10~80重量%の水を含む溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、これを剥離し、80~250℃で5分間~24時間加熱することを特徴とする金属酸化物フレーク状粉体の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載のフレーク状粉体を配合してなる化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレーク状粉体、特に着色顔料として化粧料中に配合するに適した色素含有フレーク状粉体、およびその製造方法、ならびにその色素含有フレーク状粉体を配合した化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、化粧料用着色剤として、タール系合成色素や天然色素等が使用されている。これら着色剤を、化粧料基剤中にそのまま添加混合した場合、時として分散が不完全で、色ムラや色ツブが観察されることがあり好ましくなかった。さらに、色素添加量が多くなると、皮膚や爪等に色素が強く付着し、処方時に共に配合される他の無機系顔料（例えば弁柄）との色分かれを生じ、メークアップ効果を阻害する問題があった。また、使用感触も重く、伸びしにくい欠点も有していた。よって、色素配合量に制限があり、高彩度の化粧料を得にくかった。

【0003】 また、上記色素をタルクやマイカ等の無機顔料と混合して、無機顔料表面に色素を付着させて色素の分散性を向上させることも行われてきた。しかしながら、この場合には、色素の鮮明さが低下するという欠点を有し、また、化粧料の製造工程、例えば粉碎による剪断力により、容易に無機顔料から色素が脱離し、色分かれが生じる。

【0004】 一方、再生フィブロイン微粉末を酸性染料で染色した着色顔料を化粧料に配合することも提案されている（例えば、特開昭61-37715）。この方法により、ある程度の耐光性、耐ブリード性の向上は認められるものの充分ではなく、また、染色効率が悪い、色素によっては高濃度に染色することが難しい、配合化粧料使用時に色素が脱離する場合がある等の問題があった。

【0005】 また、従来から化粧料に繁用されているタ

ール系合成色素は、発癌性、アレルギー性等、人体への有害性が問題となってから、化粧品として使用許可されている法定色素が年々減少していく傾向にあり、より安全性の高い色素の開発が望まれている。アレルギー性の低減方法としては、原料の精製や、色素の有機溶媒等による洗浄（例えば、特開昭57-192468、特開昭59-74164）、水溶液を活性炭処理後レーキ化する方法（例えば特公平4-51588）等が開示されている。これら方法で、処理された色素は、安全性が向上しているものの、製造工程が増えコスト高となる、精製や不純物除去を完全に行うには、非常に手間がかかる等の問題点があった。

【0006】 より安全性の高い色素として、天然色素があるが、これは耐光性、耐ブリード性、耐熱性等に劣り、pHによる色相の変動が大きい等の問題点があった。

【0007】 本発明者らは、先に、有機色素を含有するフレーク体の製造法について出願した（特開平4-292430）。この方法では、加水分解および脱水縮合可能な有機金属化合物、例えばシリコンテトラメトキシドのような金属アルコキシド、および有機色素、例えばローダミン6G、を含む溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、これを剥離することにより、有機色素を含有するフレーク体が得られる。しかし、この方法では塗布溶液に多量の有機色素を含ませることが困難であり、従ってこのフレークは、化粧料に使用するには、必ずしも着色、発色特性が充分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の従来技術に鑑み、人体に安全で皮膚刺激がなく、耐光性、耐ブリード性、耐熱性、耐水性、耐汗性、付着性、伸展性、分散性、色調に優れ、肌に対する感触が特に優れた着色フレーク状粉体配合の化粧料を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本課題を解決するため、本発明者らは、加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物を含む溶液に、酸性染料及び水を添加し、これを基材上、好ましくは表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥して基材から剥離させた後、熱処理すれば、簡単かつ効率的に、高濃度に酸性染料（色素）を含有した、優れた特性を有する着色フレーク状粉体が製造できることを見いだし本発明に到った。すなわち本発明は、酸性染料を0.5~30重量%含有する金属酸化物フレーク状粉体である。

【0010】 本発明の金属酸化物フレーク状粉体は次のようにして製造される。酸性染料及び、加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物及び水を含む溶液を基材上、好ましくは表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥して基材から剥離させた後、熱処理すれば、簡単かつ効率的に、着色フレーク状粉体が製造できる。

【 0 0 1 1 】 このように、酸性染料及び水を、有機金属化合物を含む溶液に添加することにより、色素含有率の高い均一溶液が得られる。塩基性染料や顔料を使用した場合、このような高濃度の色素を均一に含む水系溶液を得るのは困難である。これは、酸性染料の水への溶解度が高いと言う性質だけではなく、加水分解を受けた有機金属化合物と酸性染料のなじみが良いことにも起因している。

【 0 0 1 2 】 本発明に用いる加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物としては、アルコキシル基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的には、シリコン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が、単体あるいは混合体として用いられる。得られるフレーク状粉体の組成は、金属酸化物、例えば純粋なシリカ、珪酸塩系、チタン酸塩系、アルミン酸系、ジルコニウム酸塩系の非晶質のものである。得られる着色フレーク状粉体の使用上の安全性安心感から、上記金属エトキシドが、さらに好ましく用いられる。これは、得られる着色フレーク状粉体中に残留している有機残基が、何等かの分解促進を受けた場合でも、分解生成物がエタノールであれば、化粧料使用上差し支えないことによる。

【 0 0 1 3 】 上記着色フレーク状粉体中の酸性染料としては、タール系合成色素や天然色素等が好ましく用いられる。タール系合成色素の酸性染料としては、昭和 41 年 8 月 31 日厚生省令第 30 号による色素（通称法定色素）群から選定するのが、化粧品として使用する上で好ましく、赤色 2 号、赤色 3 号、赤色 102 号、赤色 104 号、赤色 105 号、赤色 106 号、黄色 4 号、黄色 5 号、緑色 3 号、青色 1 号、青色 2 号、赤色 201 号、赤色 227 号、赤色 232 号、橙色 205 号、橙色 207 号、黄色 202 号、黄色 203 号、緑色 201 号、緑色 204 号、緑色 205 号、青色 202 号、青色 205 号、褐色 201 号、赤色 504 号、黄色 402 号、黄色 407 号、緑色 401 号、緑色 402 号、紫色 401 号、黒色 401 号等が例示される。また、天然色素の酸性染料としては、クロシン、サフラワーイエロー、ラッカイン酸、カルミン酸、ケルメス酸、カプサンチン、アナトー、ビキシン、カルタミン等が例示される。なお、本発明では、上記色素の一種または二種以上混合して使用するものである。

【 0 0 1 4 】 これら酸性染料を、加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物を含む溶液に添加し、均一な溶液とするが、この時、水を添加する。この添加により、色素が均一にかつ高濃度に溶解した溶液が得られる。酸性染料は後述のようにフレーク状粉体中の色素含有量が、0.5 ~ 30 重量% になるように前記溶液中に含有させる。

【 0 0 1 5 】 上記水添加によっても、溶解しない色素が残る場合は、界面活性剤を添加して色素を均一分散させ

ても良い。使用する界面活性剤は、特に限定されないが、上記着色フレーク状粉体が、化粧料として使用されることを考慮すると、化粧品原料基準記載の界面活性剤を用いるのが好ましい。ステアリン酸セッケンや各種の金属セッケン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ジアルキルスルホコハク酸塩等が例示される。

【 0 0 1 6 】 上記有機金属化合物を含む溶液の溶媒は、10 実質的に上記有機金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が好ましい。得られる着色フレーク状粉体の使用上の安全性安心感から、エタノールが、さらに好ましく用いられる。しかし前記有機金属化合物の加水分解反応で発生するアルコールで十分な場合には、溶媒は特に用いなくても良い。

【 0 0 1 7 】 上記有機金属化合物の加水分解及び上記色素の均一溶解のために添加する水の添加量は、全溶液中の 10 重量% 以上、80 重量% 以下が良い。水添加量が20 10 重量% より少ないと、色素の溶解量が少なくなり、高濃度の色素を含むフレークを作製するのが難しくなる、有機金属化合物の加水分解が不充分でフレークの強度が低くなる等の傾向があり好ましくない。また、水添加量が 80 重量% より多いと、溶液中の固形分換算濃度が低くなりすぎて、必要な厚みのフレーク状粉体が得られ難くなり、フレークの収率が低くなり、好ましくない。

【 0 0 1 8 】 上記有機金属化合物の加水分解を促進するために、塩酸、硝酸、硫酸等の酸を添加するのが好ましい。酸の添加量は特に限定されないが、有機金属化合物に対してモル比で 0.001 ~ 2 が良い。添加酸量が、モル比で 0.001 より少ないと、有機金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で 2 より多くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、酸が過剰となり好ましくない。

【 0 0 1 9 】 その他、上記溶液の特性を変化させるために、有機増粘剤等を添加しても良い。しかし、この添加量が多いと、乾燥剥離工程の歩留りが低下があるので、添加量は 10 重量% 以下にとどめるべきである。

【 0 0 2 0 】 上記有機金属化合物を含む溶液中に、例えば紫外線遮蔽効果の付与を目的として、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等の金属酸化物微粒子を添加しても良い。金属酸化物微粒子の添加については、特に限定されないが、金属酸化物粉体を予め水やアルコール等の溶媒に分散させておき、これを上記有機金属化合物、水、アルコール等と混合するのが、取り扱い上好ましい。さらに好ましくは、水やアルコール等を分散媒とする金属水酸化物コロイド、含水金属水酸化物コロイド、金属水酸化物コロイド等を用いるのが、金属酸化物等の微粒

子の分散安定性が高く、製造工程が簡略化されるので良い。

【0021】本発明で使用する基板は金属、ガラスあるいはプラスチック等の材質で、表面が平滑なものを用いる。このような基板に、上記の有機金属化合物を含む溶液を塗布し、0.2～50μmの薄い膜とする。この膜が乾燥すると収縮するが、基板は収縮しないので、膜に亀裂が発生し、フレーク状となる。基板と膜との剥離が起きるためには、基板と膜との間に強い結合等の相互作用の少ない状態が好ましい。

【0022】上記基板表面に膜を形成する技術は、公知の技術を用いればよく、例えば、上記の有機金属化合物を含む液体に基板を浸漬した後、引き上げる方法や、基板上に上記液体を滴下し、基板を高速で回転させる方法、基板上に上記液体を吹き付ける方法等が用いられる。

【0023】熱処理に関しては、その方法に特に制限はない。熱処理温度および時間は、溶媒や酸の除去を確実にし、かつ色素の分解が起こらない条件が好ましく、通常は80～250℃で5分間～24時間加熱する。色素の分解を抑制する目的で、減圧下で熱処理を行う場合もある。

【0024】このようにして得られた着色フレーク状粉体の厚みは、溶液あるいは製膜条件等によって変化するが、概ね0.1～5μmであり、化粧料配合用としては好ましくは0.3～1.0、特に好ましくは0.4～0.9μmである。5μmより厚いと、製膜後の自由表面と基板付近との乾燥速度の差が大きくなりすぎ、基板に平行な方向での膜間剥離が発生するようになる。逆に0.1μmより薄いと、基板と膜との付着力が大きくなりすぎ、膜が基板から剥離しなくなる。また着色フレーク状粉体の粒径は平均粒径が1～100μmであり、化粧料配合用としては好ましくは3～50μm、特に好ましくは7～30μmの大きさに粉碎・分級される。

【0025】本発明の着色フレーク状粉体中の色素含有量は、0.5重量%以上、30重量%以下、より好ましくは3～20重量%である。0.5%より少ないと色素による着色効果が小さくなり、着色の色調が良くない等の理由で好ましくない。また、30%より多いと、フレーク状粉体からの色素溶出が顕著に認められるようになるので、好ましくない。

【0026】本発明の色素含有フレーク状粉体を配合したことを特徴とする化粧料は、無機酸化物によって色素が内包固定化されているので、色素がフレークから溶出したり、脱離したりすることがほとんどなく、耐ブリード性、耐水性、耐汗性に優れた安定な製品となる。また、色素が皮膚に直接触れないで、皮膚や爪等を染めることがなく、またフレーク形状であることから、色素が汗腺や毛穴に詰まることがなく、皮膚刺激がない安全な製品となる。

【0027】また、無機酸化物中に色素が含有されていることにより、色素分子の安定性が向上しており、耐光性、耐熱性が高く、鮮やかな発色を有する好ましい色調の製品となる。さらに、色素含有フレーク状粉体が、互いに凝集することもなく、その表面が平滑であり、良好なすべり性を示すことから、伸展性（のび）、分散性、付着性が良く、使用触感に優れた製品となる。

【0028】本発明で言う化粧料には、上記色素含有フレーク状粉体の他、必要に応じ、通常用いられている顔料等を併用しても、何等差し支えない。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、弁柄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム等の無機顔料、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等の真珠光沢顔料、シリカビーズ、ナイロン、アクリル等のプラスチックビーズ等の粉体、タルク、カオリン、マイカ、セリサイト、その他の雲母類、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、クレー類等が例示される。

【0029】上記色素含有フレーク状粉体の配合量としては、その目的とする化粧料の種類により異なるが、顔料等の固体成分に対して1～80重量%の範囲で用いられ、特に2～50重量%の範囲が好ましい。これ以下の含有量では、使用触感が改善されない、発色が良くない等の問題点があり、逆に上限より多くの色素含有フレーク状粉体を添加しても、着色効果は上がりず、他の成分が減少し、色調を整えたり、皮膚への付着性を上げることが困難になる。

【0030】また、本発明で用いる色素含有フレーク状粉体の化粧料中での分散性を向上させたり、感触を良くするために、このフレーク状粉体の表面処理を施して、改質することは何等差し支えない。例えば、メチルハイドロジェンポリシロキサン、反応性アルキルポリシロキサン、金属石鹼の他、水素添加レシチン、アシルアミノ酸、アシル化コラーゲンのアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、鉄より選ばれた金属塩等の、いわゆる疎水化剤で表面処理を行うと、フレーク状ガラスの表面は親水性から疎水性に変わるために、化粧料の調合時に添加する油剤との馴染みが良くなり、感触の良い化粧料となる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例-1 及び比較例-1

黄色5号（サンセットイエローF C F、2-ヒドロキシ-6-スルホナートナフタレン-1-アゾ-（4'-ベンゼンスルホン酸）ニナトリウム）44gを、2200mlの純水に溶解して、均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール320ml、シリコンテトラエトキシド1480ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約20時間養生して塗布液とした。この液に、表面を研磨して平滑にした、厚さ0.5mmのステンレス板を浸

潰して、50 cm/m in の速度で引き上げて、その表面に液を塗布した。これを150°Cで約2分乾燥して、塗布されたゲル膜を剥離させ、フレーク状とし、20°Cで24時間熱処理した。走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は平滑で、厚みは約0.6ミクロンであった。窒素吸着法によりこのフレークの表面積を測定したところ、比表面積が約20 m²/gであり、直径8 μm以下の細孔を有する多孔質体であった。フレーク中の5号含有量は、約10重量%であった。

【0032】この熱処理フレークをジェットミルで粉

10

配合量 (重量%)

成分-1	配合量 (重量%)
上記黄色5号含有フレーク状粉体 (粉体A)	1.7
タルク	79.9
マイカ	9.0
二酸化チタン微粒子	5.4
ステアリン酸マグネシウム	2.8
シルクパウダー	0.5

【0034】

成分-2	配合量 (重量%)
スクワラン	0.5
セスキオレイン酸ソルビタン	0.1

【0035】

成分-3	配合量 (重量%)
香料	0.1

【0036】成分-1をヘンシェルミキサーを用いて、5分間攪拌した。これに、70°Cにて均一に溶融した成分-2を滴下しながら、攪拌混合を行った。さらに、

30 成分-3を添加後、1分間攪拌混合し、アトマイザーにより粉碎して粉製品-1 (実施例-1)を得た。

成分-4

配合量 (重量%)

黄色5号アルミニウムレーキ	0.3
タルク	80.4
マイカ	9.6
二酸化チタン	5.5
ステアリン酸マグネシウム	2.9
シルクパウダー	0.6

【0038】成分-4をヘンシェルミキサーを用いて、10分間攪拌した。これに、70°Cにて均一に溶融した成分-2を滴下しながら、攪拌混合を行った。さらに、成分-3を添加後、1分間攪拌混合し、アトマイザーにより粉碎して粉製品-2 (比較例-1)を得た。

40 優れている。

【0039】これら製品試料1gを200mlの純水中に入れ、攪拌しながら、50°Cで12時間保った。水への色素の溶出度合を、目視観察したところ、粉製品-1 (実施例-1)ではほとんど溶出が認められなかったのに対し、粉製品-2 (比較例-1)では明らかな色素溶解が認められた。よって、本発明の化粧料は、耐水性に

【0040】これら製品試料を、300Wキセノンランプで約15cmの距離から100時間照射して、照射前後の色調の変化を色彩色差計 (ミノルタカメラ株式会社製CR-300) を用いて測定した。その結果、粉製品-1 (実施例-1) では色差△Eが1.2であり、粉製品-2 (比較例-1) では8.4であった。ただし、色差△Eは、ハンター測色系のL値、a値、b値の照射前後の変化、△L、△a、△bを用いて下記の式で表される。

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

50 よって、本発明の化粧料は、耐光性に優れている。

【0041】上記製品をパネラー20名に10日間使用させ、最低点1、最高点を5点とする5段階法にて、評価した官能テストの結果を表-1に示す。

【0042】

【表1】

表-1

項目	本発明の化粧料（粉製品-1）	比較の化粧料（粉製品-2）
	（実施例-1）	（比較例-1）
のび	4.8	1.5
つき	4.6	3.5
透明感	4.5	3.0
光沢感	4.2	2.2
色感	4.1	3.6
化粧もち	4.7	2.3

【0043】このように、本発明の化粧料は、のび（伸展性）やつき（付着性）に優れ、透明感、光沢感が良好で、発色が良く、化粧もちの良いことが、確認された。

【0044】実施例-2及び比較例-2

赤色102号（ニューコクシン、2-ヒドロキシアゾナフタレン-4',6,8-トリスルホン酸三ナトリウム）4.4gを、2200mlの純水に溶解して、均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール320ml、シリコントラエトキシド1480ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約20時間養生して塗布液とした。実施例-1記載の方法でフレーク化、熱処理、粉碎分級を行い、赤色102号含有量約10%、厚み約0.7ミクロン、平均粒径約20ミクロンの鮮やかな赤色フレーク状粉体（粉体B）を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があって、独特的の優れた触感を有していた。また、窒素吸着法によりこのフレーク状粉体の表面積を測定したところ、比表面積が約20m²/gであり、直径8μm以下の細孔を有する多孔質体であった。上記フレーク状粉体の少量を、水及びエタノールに各々添加して、色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

【0045】赤色2号（アマランス、1-(4'-スルホ

成分-5

	配合量（重量%）
ひまし油	35.0
ミリスチン酸オクチルドデシル	19.0
ミリスチン酸イソプロピル	5.4
ラノリン	5.5
みつろう	2.7
キャンデリラろう	6.6
カルナウバろう	0.9

20 -1'-ナフチルアゾ)-2-ナフトル-3,6-ジスルホン酸三ナトリウム)135g、純水1000ml、エタノール100ml、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン（日本油脂株式会社製ノニオンS-10）2gを混合し、超音波ホモジナイザーを用いて分散を行い、赤色の分散液を得た。一方、別にシリコンテトラエトキシド1480ml、0.1N硝酸1600mlを混合して、超音波照射を30分間行い、その後50℃で約10時間養生した。この液と、先の赤色2号分散液を混合し、超音波照射を5分間行い、50℃で約2時間養生して、塗布液を得た。実施例-1記載の方法でフレーク化、熱処理、粉碎分級を行い、赤色2号含有量約2.5%、厚み約0.6ミクロン、平均粒径約1.0ミクロンの赤紫色フレーク状粉体（粉体C）を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があって、独特的の優れた触感を有していた。また、窒素吸着法によりこのフレーク状粉体の表面積を測定したところ、比表面積が約20m²/gであり、直径8μm以下の細孔を有する多孔質体であった。水及び油に対する色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

【0046】次に以下の配合で口紅を作製した。

11

12

セレシン

7.2

【0047】

成分-6

配合量 (重量%)

上記赤色 102 号含有フレーク状粉体 (粉体 B)	8.3
上記赤色 2 号含有フレーク状粉体 (粉体 C)	3.8
二酸化チタン	5.5

【0048】

成分-7

配合量 (重量%)

香料	0.1
----	-----

【0049】成分-5を混合して85℃に加熱溶融した。この溶融物に成分-6を添加して、攪拌混合を行った。さらに、成分-7を添加、攪拌混合し、型に流し込

み、冷却して、棒状に成形して口紅製品-1 (実施例-2)を得た。

【0050】

成分-8

配合量 (重量%)

赤色 102 号アルミニウムレーキ	0.8
赤色 2 号アルミニウムレーキ	1.0
マイカ	10.3
二酸化チタン	5.5

【0051】成分-6の代わりに成分-8を使用した以外は、前記と同様の方法により、口紅製品-2 (比較例-2)を得た。

せ、最低点 1、最高点を 5 点とする 5 段階法にて、評価した官能テストの結果を表-2 に示す。

【0053】

【表2】

表-2

項目	本発明の化粧料 (口紅製品-1) (実施例-2)	比較の化粧料 (口紅製品-2) (比較例-2)
のび	4.8	3.3
つき	4.6	3.5
透明感	4.2	3.0
光沢感	4.1	3.2
仕上り感	3.8	2.2
色感	4.4	2.8
化粧もち	3.7	2.3

【0054】このように、本発明の化粧料は、のび (伸展性) やつき (付着性) に優れ、透明感、光沢感が良好で、発色が良く、仕上り感及び化粧もちの良いことが、確認された。なお、赤色 102 号含有フレーク状粉体 (粉体 B) および赤色 2 号含有フレーク状粉体 (粉体 C) は、化粧料に配合された後に色がより鮮やかに変化するのが認められた。これは粉体 B および粉体 C が有す

る微細な孔にひまし油等の油性成分が含浸して微細な孔による光散乱が減少するためと考えられる。

【0055】実施例-3 及び比較例-3

青色 1 号 (ブリリアントブルー F C F、3- [N-エチル-N- [4- [(4- [N-エチル-N- (3-スルホナートベンジル) アミノ] フェニル] (2-スルホナートフェニル) メチレン] -2, 5-シクロヘキサジエニリデン] ア

ンモニオメチル) ベンゼンスルホン酸二ナトリウム) 60 g を、 2200 ml の純水に溶解して、 均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール 320 ml 、シリコンテトラエトキシド 1480 ml 、 0.8 N 硝酸 200 ml を混合し、 50℃ で約 20 時間養生して塗布液とした。実施例-1 記載の方法でフレーク化、 热処理、 粉碎分級を行い、 青色 1 号含有量約 13% 、 厚み約 0.6 ミクロン、 平均粒径約 1.5 ミクロンの青色フレーク状粉体 (粉体 D) を得た。このフレーク状粉体は、 互いに凝集する事なく、 滑り性があつて、 独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の少量を、 水及びエタノールに各々添加して、 色素溶出を観察したところ、 色素の溶出はほとんど認められなかつた。

【 0056 】 エチルシリケート (コルコート株式会社製 エチルシリケート 40 、 SiO_2 含有量 40%) 1000 g 、 チタンイソプロポキシド 75 g 、 エタノール 500 ml を混合しながら、 1.5 N 硝酸 100 ml を滴下した。これを 40℃ で 24 時間養生した後、 クチナシ青色素 (株式会社アイゼン製 クロシングルーブル G 、 クチナシ青色素 50% 含有) 44 g を 1200 ml の純水に溶解した水溶液を加え、 さらに 50℃ で約 12 時間養生して塗布液とした。

【 0057 】 実施例-1 記載の方法でフレーク化、 热処

理、 粉碎分級を行い、 クチナシ青色素含有量約 5% 、 厚み約 0.6 ミクロン、 平均粒径約 1.0 ミクロンの青色フレーク状粉体 (粉体 E) を得た。このフレーク状粉体は、 互いに凝集する事なく、 滑り性があつて、 独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の少量を、 水及びエタノールに各々添加して、 色素溶出を観察したところ、 色素の溶出はほとんど認められなかつた。

【 0058 】 赤色 2 号 21 g を、 2200 ml の純水に溶解して、 均一な水溶液を得た。この水溶液と、 エタノ

ール 320 ml 、 シリコンテトラエトキシド 1480 ml 、 0.8 N 硝酸 200 ml を混合し、 50℃ で約 20 時間養生して塗布液とした。実施例-1 記載の方法でフレーク化、 热処理、 粉碎分級を行い、 赤色 2 号含有量約 5% 、 厚み約 0.6 ミクロン、 平均粒径約 1.5 ミクロンの赤紫色フレーク状粉体 (粉体 F) を得た。このフレーク状粉体は、 互いに凝集する事なく、 滑り性があつて、 独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の少量を、 水及びエタノールに各々添加して、 色素溶出を観察したところ、 色素の溶出はほとんど認められなかつた。

【 0059 】 次に、 以下の配合でアイシャドーを作製した。

成分-9

配合量 (重量 %)

上記青色 1 号含有フレーク状粉体 (粉体 D)	5.1
上記クチナシ青色素含有フレーク状粉体 (粉体 E)	4.3
上記赤色 2 号含有フレーク状粉体 (粉体 F)	4.1
タルク	40.0
マイカ	21.0
雲母チタン	10.3
ステアリン酸亜鉛	8.6

【 0060 】

成分-10

配合量 (重量 %)

スクワラン	1.0
セスキオレイン酸ソルビタン	1.0
流動パラフィン	3.0
ワセリン	1.5

【 0061 】

成分-11

配合量 (重量 %)

香料	0.1
----	-----

【 0062 】 成分-9 をヘンシェルミキサーを用いて、 5 分間攪拌した。これに、 70℃ にて均一に混合した成分-10 を滴下しながら、 攪拌混合を行つた。さらに、 成分-11 を添加後、 1 分間攪拌混合し、 粉碎した

成分-12

配合量 (重量 %)

ものを圧縮成形して、 E S 製品-1 (実施例-3) を得た。

【 0063 】

青色1号アルミニウムレーキ	0.7
クチナシ青色素粉体（クチナシ青色素50%含有）	0.4
赤色2号アルミニウムレーキ	0.2
タルク	41.2
マイカ	32.0
雲母チタン	10.3
ステアリン酸亜鉛	8.6

【0064】成分-9の代わりに成分-12を使用した以外は、前記と同様の方法により、ES製品-2（比較例-3）を得た。

【0065】上記製品をパネラー20名に7日間使用さ

10 【0066】

【表3】

表-3

項目	本発明の化粧料（ES製品-1） (実施例-3)	比較の化粧料（ES製品-2） (比較例-3)
のび	4.7	3.8
つき	4.4	3.8
ぼかし易さ	4.0	3.0
光沢感	4.6	3.2
仕上り感	4.2	3.5
色感	4.5	2.8

【0067】このように、本発明の化粧料は、のび（伸展性）やつき（付着性）に優れ、ぼかし易く、光沢感が良好で、発色が良く、仕上り感に優れることが、確認された。

【0068】実施例-4及び比較例-4

赤色102号9.1g、赤色106号（アシッドレッド、3,6-ビス（ジエチルアミノ）キサンチリウム-9-(2,4-ベンゼンジスルホン酸)ナトリウム)0.6g、黄色5号5.0gを、2200mlの純水に溶解して、均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール320ml、シリコンテトラエトキシド1480ml、0.

成分-13

配合量（重量%）

ニトロセルロース	15.0
フタル酸系アルキド樹脂	12.0
フタル酸ジブチル	4.0

【0070】

成分-14

配合量（重量%）

酢酸ブチル	25.0
酢酸エチル	7.0
トルエン	24.0
2-プロパノール	6.0

せ、最低点1、最高点を5点とする5段階法にて、評価した官能テストの結果を表-3に示す。

10 【0066】

【表3】

表-3

【0067】このように、本発明の化粧料は、のび（伸展性）やつき（付着性）に優れ、ぼかし易く、光沢感が良好で、発色が良く、仕上り感に優れることが、確認された。

30 化、熱処理、粉碎分級を行い、色素含有量約3.5%、厚み約0.6ミクロン、平均粒径約10ミクロンの桃色フレーク状粉体（粉体G）を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があって、独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の少量を、水及びエタノールに各々添加して、色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

【0069】以下の配合でネイルエナメルを作製した。

エタノール	2.0
1-ブタノール	2.0

【0071】

成分-15 配合量(重量%)

上記色素含有フレーク状粉体(粉体G)	3.0
--------------------	-----

【0072】成分-13と成分-14を混合し溶解させた。これに、成分-15を添加し、攪拌混合を行ない、NE製品-1(実施例-4)を得た。

【0073】

成分-16 配合量(重量%)

赤色102号アルミニウムレーキ	0.065
赤色106号アルミニウムレーキ	0.004
黄色5号アルミニウムレーキ	0.036
マイカ	2.895

【0074】成分-15の代わりに成分-16を使用した以外は、前記と同様の方法により、NE製品-2(比較例-4)を得た。

【0075】上記製品を(女性)パネラー20名に5日

間使用させ、最低点1、最高点を5点とする5段階法にて、評価した官能テストの結果を表-4に示す。

【0076】

【表4】

表-4

項目	本発明の化粧料(NE製品-1) (実施例-4)	比較の化粧料(NE製品-2) (比較例-4)
のび	4.7	2.8
つき	4.4	3.9
塗布性	4.5	1.5
透明感	4.6	2.2
光沢感	4.6	3.0
仕上り感	4.2	1.5
色感	4.5	1.8
均一性	4.6	1.2

【0077】このように、本発明の化粧料は、のび(伸展性)やつき(付着性)に優れ、均一に塗布し易く、透明感、光沢感が良好で、発色が良く、仕上り感に優れることが、確認された。

【0078】実施例-5及び比較例-5

市販の含水酸化チタンコロイド TiO₂(商品名:チタニアソルCS-N、石原産業株式会社製、二酸化チタン換算含有量約30重量%、粒子径30~60nm、分散)120ml、0.2規定の硝酸1900ml、シリコンテトラエトキシド1630ml、エタノール1400mlを混合し、35℃で約50時間養生し

た。この液に、黄色4号(タートラジン、3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-1-(4-スルホキシフェニル)-1H-4-ピラゾリルアゾ-4-ベンゼンスルホン酸三ナトリウム)12gと黄色5号12gを添加混合して、色素を均一に溶解させ、50℃で10時間養生して、塗布液とした。実施例-1記載の方法でフレーク化を行い、得られたフレークを、減圧(約1Pa)下、150℃、24時間の熱処理を施した。さらに、実施例-1記載の方法で粉碎分級を行い、色素含有量約5重量%(黄色4号含有量約2.5重量%、黄色5号含有量約2.5重量%)、二酸化チタン含有量約9.5重量%、厚み約0.7

ミクロン、平均粒径約12ミクロンの黄橙色フレーク状粉体（粉体H）を得た。このフレーク状粉体をX線回折法で調べたところ、アナターゼ型二酸化チタンが検出されたのみであり、マトリックスは非晶質状態であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、直径が30～60nmの二酸化チタン微粒子が、マトリックス中に平均的に分散して位置しているのが観察された。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があって、独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の少量を、水及びエタノールに各々添加して、色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

成分-17

配合量（重量%）	
上記色素含有フレーク状粉体（粉体H）	3.7
タルク	77.9
マイカ	9.0
二酸化チタン	5.4
ステアリン酸マグネシウム	2.8
シリクパウダー	0.5

【0081】

成分-18

配合量（重量%）	
スクワラン	0.5
セスキオレイン酸ソルビタン	0.1

【0082】

成分-19

配合量（重量%）	
香料	0.1

【0083】成分-17をヘンシェルミキサーを用いて、5分間攪拌した。これに、70℃にて均一に溶融した成分-18を滴下しながら、攪拌混合を行った。さ

らに、成分-19を添加後、1分間攪拌混合し、アトマイザにより粉碎して粉製品-3（実施例-5）を得た。

【0084】

配合量（重量%）	
黄色4号アルミニウムレーキ	0.1
黄色5号アルミニウムレーキ	0.1
タルク	80.4
マイカ	9.7
二酸化チタン	5.5
ステアリン酸マグネシウム	2.9
シリクパウダー	0.6

【0085】成分-20をヘンシェルミキサーを用いて、10分間攪拌した。これに、70℃にて均一に溶融した成分-18を滴下しながら、攪拌混合を行った。さらに、成分-19を添加後、1分間攪拌混合し、アトマイザにより粉碎して粉製品-4（比較例-5）を得た。

【0086】これら製品試料1gを200mlの純水中に入れ、攪拌しながら、50℃で12時間保った。水

【0079】このフレークをビニル系樹脂（硬化後の屈折率が約1.5）中に約10重量%混入分散させた塗料を基板の上に塗布乾燥して、約0.15mm厚みのフィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長600～800nmの可視光透過率が、全域にわたって95%以上であり、かつ波長350nm以下の紫外線透過率が5%以下であり、可視光に対する透明性が高く、紫外線を有効に遮蔽する着色フレーク状粉体であることが確認された。

10 【0080】次に以下の配合でパウダーファンデーションを作製した。

配合量（重量%）

配合量（重量%）

配合量（重量%）

への色素の溶出度合を、目視観察したところ、粉製品-3（実施例-5）ではほとんど溶出が認められなかったのに対し、粉製品-4（比較例-5）では明らかな色素溶解が認められた。よって、本発明の化粧料は、耐水性に優れている。

【0087】これら製品試料を、300Wキセノンランプで約15cmの距離から100時間照射して、照射前後の色調の変化を色彩色差計（ミノルタカメラ株式会社

製CR-300)を用いて測定した。その結果、粉製品-3(実施例-5)では色差△Eが1.5であり、粉製品-4(比較例-5)では8.6であった。よって、本発明の化粧料は、耐光性に優れている。

【0088】上記製品を(女性)パネラー20名に10

日間使用させ、最低点1、最高点を5点とする5段階法にて、評価した官能テストの結果を表-5に示す。

【0089】

【表5】

表-5

項目	本発明の化粧料(粉製品-3) (実施例-5)	比較の化粧料(粉製品-4) (比較例-5)
のび	4.7	1.8
つき	4.5	3.5
透明感	4.6	3.1
光沢感	4.5	2.1
色感	4.3	3.8
化粧もち	4.6	2.5

【0090】このように、本発明の化粧料は、のび(伸展性)やつき(付着性)に優れ、透明感、光沢感が良好で、発色が良く、化粧もちの良いことが、確認された。

【0091】

【発明の効果】以上の本発明の詳細な説明及び実施例、比較例で明らかなように、本発明の色素含有フレーク状粉体は、無機酸化物によって色素が内包固定化されているので、色素がフレークから溶出したり、脱離したりすることがほとんどなく、これを配合した化粧料は耐ブリード性、耐水性、耐汗性に優れた安定な製品となる。ま

た、色素が皮膚に直接触れないで、皮膚や爪等を染めることなく、またフレーク形状であることから、色素が汗腺や毛穴に詰まることなく、皮膚刺激がない安全な製品となる。また、無機酸化物中に色素が含有されていることにより、色素分子の安定性が向上しており、耐光性、耐熱性が高く、鮮やかな発色を有する好ましい色調の製品となる。さらに、色素含有フレーク状粉体が、互いに凝集することもなく、その表面が平滑であり、良好なすべり性を示すことから、伸展性(のび)、分散性、付着性が良く、使用触感に優れた製品となる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例-1及び比較例-1

黄色5号(サンセットイエローFCF、2-ヒドロキシ-6-スルホナートナフタレン-1-アゾ-(4'-ベンゼンスルホン酸)ニナトリウム)44gを、2200mlの純水に溶解して、均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール320ml、シリコンテトラエトキシド1480ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約20時間養生して塗布液とした。この液に、表面を研

磨して平滑にした、厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬して、50cm²/minの速度で引き上げて、その表面に液を塗布した。これを150℃で約2分乾燥して、塗布されたゲル膜を剥離させ、フレーク状とし、120℃で24時間熱処理した。走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は平滑で、厚みは約0.6ミクロンであった。窒素吸着法によりこのフレークの表面積を測定したところ、比表面積が約20m²/gであり、直径8nm以下の細孔を有する多孔質体であった。フレーク中の黄色5号含有量は、約10重量%であった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】実施例-2及び比較例-2

赤色102号(ニューコクシン、2-ヒドロキシアゾナフタレン-4',6,8-トリスルホン酸三ナトリウム)4.4gを、2200mlの純水に溶解して、均一な水溶液を得た。この水溶液とエタノール320ml、シリコンテトラエトキシド1480ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約20時間養生して塗布液とした。実施例-1記載の方法でフレーク化、熱処理、粉碎分級を行い、赤色102号含有量約10%、厚み約0.7ミクロン、平均粒径約20ミクロンの鮮やかな赤色フレーク状粉体(粉体B)を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があつて、独特の優れた触感を有していた。また、窒素吸着法によりこのフレーク状粉体の表面積を測定したところ、比表面積が約20m²/gであり、直径8nm以下の細孔を有する多孔質体であった。上記フレーク状粉体の少量を、水及びエタノールに各々添加して、色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】赤色2号(アマランス、1-(4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-2-ナフトル-3,6-ジスルホン酸三ナトリウム)135g、純水1000ml、エタノール100ml、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン(日本油脂株式会社製ノニオンS-10)2gを混合し、超音波ホモジナイザーを用いて分散を行い、赤色の分散液を得た。一方、別にシリコンテトラエトキシド1480ml、0.1N硝酸1600mlを混合して、超音波照射を30分間行い、その後50℃で約10時間養生した。この液と、先の赤色2号分散液を混合し、超音波照射を5分間行い、50℃で約2時間養生して、塗布液を得た。実施例-1記載の方法でフレーク化、熱処理、粉碎分級を行い、赤色2号含有量約25%、厚み約0.6ミクロン、平均粒径約10ミクロンの赤紫色フレーク状粉体(粉体C)を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があつて、独特の優れた触感を有していた。また、窒素吸着法によりこのフレーク状粉体の表面積を測定したところ、比表面積が約20m²/gであり、直径8nm以下の細孔を有する多孔質体であった。水及び油に対する色素溶出を観察したところ、色素の溶出はほとんど認められなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.